

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Bardo SCHMITT, et al.

SERIAL NO: New Application

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR MANUFACTURING UNSATURATED CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	101 06 352.0	February 9, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

John K. Pike, Ph.D.
Registration No. 41,253



22850



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 06 352.0

Anmeldetag: 09. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Anhydriden
ungesättigter Carbonsäuren

IPC: C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. September 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Verfahren zur Herstellung von Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren

GEBIET DER ERFINDUNG

Die Erfindung beschreibt einen Prozess zur Darstellung von ungesättigten Carbonsäureanhydriden, insbesondere die Reaktion einer ungesättigten Carbonsäure mit einem niedermolekularen aliphatischen Carbonsäureanhydrid.

STAND DER TECHNIK

DE 35 10 035 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Carbonsäureanhydriden durch die Umsetzung von Acetanhydrid mit einer Carbonsäure. Dieses Verfahren der Umanhydrisierung ist allgemein bekannt.

WO 95/32940 beschreibt ein Verfahren zur Synthese von ungesättigten Carbonsäureanhydriden, wie beispielsweise Acrylsäureanhydrid oder Methacrylsäureanhydrid durch eine Reaktion eines aromatischen Säurechlorids, wie beispielsweise Benzoylchlorid, mit den Anionen der ungesättigten Carbonsäure. Dieses Verfahren hat aus industrieller Sicht betrachtet den Nachteil, dass pro Mol gebildeten Anhydrids ein Mol Natriumchlorid als zu entsorgender Abfallstoff anfällt.

FR 2592040 beschreibt die Synthese von Methacrylsäureanhydrid durch die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Methacrylsäure in Abwesenheit eines Katalysators. Es ist notwendig, die Reaktionsmischung durch Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors zu stabilisieren.

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, Methacrylsäureanhydrid (MASA) herzustellen. So erhält man MASA aus Methacrylsäure und dem entsprechenden Säurechlorid nach WO 9532940, US 4,874,558 oder SU 228016. Ein anderer Syntheseweg ist der als Phasentransferkatalyse beschriebene mit den oben genannten Produkten in Lab. Chim. Org., CNRS, Rennes-Beaulieu, Fr. Tetrahedron (1988), 44(9), 2471-6. DE 35 44 765 beschreibt die Carbonylierung von Methacrylsäureestern unter Metalkatalyse bei hoher Temperatur und hohem Druck. Über Dehydrierung der Methacrylsäure lässt sich ebenfalls MASA mit den Katalysatoren $\text{AcOC}(\text{CN})_2\text{Me}$ (JP 49034655) oder $(\text{CN})_2$ plus $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ herstellen. Eine einfache Synthese ist die Reaktion von MAS und Essigsäureanhydrid (EA). In DE 35 10 035 ist sie als kontinuierlicher Prozess unter Säurekatalyse beschrieben. Ganz ohne Katalysator kommt FR 2592040 als Batchversuch aus.

DE 36 44 222 beschreibt die Synthese von Carbonsäureanhydriden (unter anderem wird auch ASA nebenbei im Text erwähnt) in Gegenwart von Metallionen der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni und Mg, die unter anderem auch als Acetat vorliegen. Diese Redoxmetalle neigen stark zu Veränderungen in der Oxidationsstufe, was im Falle der Synthese von ungesättigten Carbonsäuren sich nachteilig auf den Reaktionsverlauf auswirkt und zu Polymerisation führt. Deshalb wird in dieser Erfindung auf andere, nicht die Polymerisation fördernde Metallsalze zurückgegriffen. Das Verfahren hebt sich deshalb von DE 36 44 222 ab, da andere Metallacetate verwendet werden. Weiterhin wird mit Unterdruck gearbeitet, was mit einer geringeren Temperaturbelastung verbunden ist und es wird das Zulaufverfahren benutzt, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute gesteigert wird. Aus der DE 36 44 222 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Carbonsäureanhydride hergestellt werden, in Gegenwart eines Metallionens ausgewählt aus der Gruppe Mn, Fe, Co, Ni oder Mg. Die Reaktion wird im Temperaturbereich zwischen 10 °C bis hin zum Siedepunkt des niederen aliphatischen Säureanhydrids durchgeführt. Es werden hier allerdings bevorzugt aromatische Carbonsäuren- und aromatische Polycarbonsäuren und niedere aliphatische Carbonsäureanhydride umgesetzt.

AUFGABE

Es bestand also die Aufgabe, die bekannten Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäureanhydrid dahingehend zu verbessern, dass einmal der Halogenanfall vermieden wird und dass zweitens durch die Verwendung eines entsprechenden Katalysators die Reaktionszeit und die Raumzeitausbeute der Umanhydrierungsreaktion gesteigert wird.

LÖSUNG

Die Aufgabe wird durch die Reaktion der Methacrylsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators und Inhibitors gelöst. Als Katalysator dient ein Metallsalz einer organischen Verbindung. Als Metall kommen die Metalle Cr, Zn, Cu, Ca, Na, Ti, Zr, Hf, La in Frage. Die organische Verbindung besitzt mindestens eine Carboxylgruppe.

Da der Katalysator als Feststoff oder gelöst in der Reaktionslösung verbleibt, kann er auch leicht abgetrennt werden. Das Methacrylsäureanhydrid kann durch Destillation leicht abgetrennt werden, die teilweise stark gefärbte Reaktionslösung hat keine Auswirkung auf die Farbe des erhaltenden Produktes.

Als Stabilisatoren können alle gängigen Inhibitoren, u. a. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Topanol O, Topanol A, Phenothiazin, Irganox 1010 (eingetr. WZ der Ciba AG) und N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin sowie deren Mischungen verwendet werden.

Allgemeine Versuchsvorschrift

Methacrylsäure, Essigsäureanhydrid und die Stabilisatoren sowie der Katalysator werden im Reaktionskolben vorgelegt. Die Apparatur wird auf 95 mbar evakuiert und der Ansatz auf Siedetemperatur erhitzt. Im Anschluß wird das essigsäurehaltige Destillat abgezogen und die zweite Portion Essigsäureanhydrid kontinuierlich zugetropft.

Bleibt die Kopf­temperatur konstant, wird der Druck langsam reduziert. Als Endwert wird ein Druck von ca. 2-20 m bar erreicht. Nach beendeter Reaktion wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und der Sumpf per GC analysiert. Das Rohprodukt hat einen Gehalt an MASA von 97-98 %. Durch fraktionierte Destillation kann eine Reinheit von weit über 99 % erzielt werden.

Ansatz:

322,8 g (3,75 mol)	Methacrylsäure
114,9 g (1,13 mol)	Essigsäureanhydrid vorgelegt
114,9 g (1,13 mol)	Essigsäureanhydrid zugetropft
1,61g (0,5 % bez. auf MAS)	Katalysator s. Tabelle
1000 mg (3100 ppm bez. auf MAS)	Phenothiazin
200 mg (620 ppm bez. auf MAS)	Hydrochinon

Vergleichsversuch

Der Vergleichsversuch wird analog, nur ohne Katalysatorzugabe durchgeführt und wird in der Tabelle als Standardansatz bezeichnet. Hier dauert die Reaktion länger als mit Katalysator. Außerdem ist die Reinheit des Rohprodukts und die Ausbeute geringer.

Tabelle Versuchsergebnisse

Beispiel	Zusammen- setzung Sumpf			Bemerkungen / Katalysator
	<u>Reaktionszeit</u> h	<u>MASA</u> FI-%	<u>Ausbeute</u> %	
Vergleichsversuch	5,5	96,66	61,9	Standardansatz, ohne Katalysator
1	4,25	98,35	78,2	Chromacetat
2	3,5	97,1	69,2	Zinkacetat
3	3,5	97,51	70,8	Kupferacetat*Monohydrat
4	3,5	97,14	73,9	Calciumacetat*Monohydrat
5	4,5	96,65	72,2	Natriumacetat
6	4,25	98,24	76,8	Zirkonacetylacetonat
7	4,5	96,41	65	Chromacetylacetonat
8	4	97,4	74,5	Lanthanacetylacetonat-hydrat
9	4	98,56	73,5	Hafniumacetylacetonat
10	4,25	98,6	74,9	Titanacetylacetonat

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäureanhydrid durch Umsetzung von Methacrylsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators und eines Stabilisators.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Katalysator ein Metallsalz verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Kation im Metallsalz Cr, Zn, Cu, Ca, Zr, Ti, Na, La, oder Hf einzeln oder als Mischsalz verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Anion eine organische Verbindung mit mindestens einer Carboxylgruppe ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als organische Anionen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, beta-Ketocarbonsäuren, beta-Diketone, einzeln oder in Mischungen verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Katalysator Chromacetat, Zirkonacetylacetonat oder Titanacetylacetonat einzeln oder in Mischungen verwendet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung beschreibt einen Prozess zur Darstellung von ungesättigten Carbonsäureanhydriden, insbesondere die Reaktion einer ungesättigten Carbonsäure mit einem niedermolekularen aliphatischen Carbonsäureanhydrid, im speziellen ein Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäureanhydrid durch Umsetzung von Methacrylsäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators und eines Stabilisators.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet,
dass als Katalysator ein Metallsalz verwendet wird,
dass als Kation im Metallsalz Cr, Zn, Cu, Ca, Zr, Ti, Na, La, oder Hf einzeln oder als Mischsalz verwendet werden,
dass das Anion eine organische Verbindung mit mindestens einer Carboxylgruppe ist,
dass als organische Anionen Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, beta-Ketocarbonsäuren, beta-Diketone, einzeln oder in Mischungen verwendet werden und
dass als Katalysator insbesondere Chromacetat, Zirkonacetylacetonat oder Titanacetylacetonat eingesetzt wird.



Creation date: 01-28-2004
Indexing Officer: LBUI2 - LUONG BUI
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 10068849

Legal Date: 03-05-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	CTMS	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on